

# AUSLEGESCHRIFT 1 046 601

B 46833 IVb/12o

BIBLIOTHEK  
DES DEUTSCHEN  
PATENTAMTES

ANMELDETAG: 19. NOVEMBER 1957

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT:

18. DEZEMBER 1958

1

Die stetig steigenden Reinheitsforderungen an die Vorprodukte der Kunstfaserherstellung erfordern immer neue und bessere Reinigungsmethoden für das Hexamethyldiamin. Da die störenden Verunreinigungen teilweise bereits im Adipinsäuredinitril, aus dem das Hexamethyldiamin durch Hydrierung hergestellt wird, vorhanden sind, kommt auch der Reinigung des Adipinsäuredinitrils immer größere Bedeutung zu.

Die Abtrennung von Verunreinigungen aus dem Adipinsäuredinitril stößt zumeist infolge der geringen Siedepunktsdifferenzen zwischen den Verunreinigungen einerseits und dem Adipinsäuredinitril andererseits auf Schwierigkeiten. Die meisten Reinigungsmethoden sind daher darauf ausgerichtet, die Verunreinigungen durch chemische Behandlung in Verbindungen überzuführen, die auf physikalischem Wege, d. h. beispielsweise durch Destillation oder Phasentrennung, abgetrennt werden können. Diese Reinigungsmethoden haben, da sie in wäßriger Phase ausgeführt werden, den Nachteil, daß das Adipinsäuredinitril infolge seines Lösungsvermögens für Wasser nach Abtrennung der wäßrigen Phase in wassergesättigter Form anfällt. Aber auch das abgetrennte Wasser führt größere Mengen gelöstes Adipinsäuredinitril mit sich.

Verfahren, bei denen unter Ausschluß von Wasser eine chemische Umwandlung der Verunreinigungen im Adipinsäuredinitril erfolgt, haben den Nachteil, daß das auf diese Weise gereinigte Adipinsäuredinitril zur Entfernung der Umwandlungsprodukte vor einer weiteren Verwendung, beispielsweise vor der Hydrierung, destilliert werden muß.

Es wurde nun gefunden, daß man Adipinsäuredinitril in einfacher Weise von seinen Verunreinigungen in einem Arbeitsgang abtrennen kann, wenn man es bei einer Temperatur zwischen seinem Erstarrungspunkt und 50° C, zweckmäßig bei Raumtemperatur, mit einem festen Adsorptionsmittel behandelt, das im Adipinsäuredinitril unlöslich ist, und dieses Adsorptionsmittel nach der Behandlung wieder abtrennt.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß es wasserfrei arbeitet und die nachfolgende Destillation zur Abtrennung von Abbau- oder Umwandlungsprodukten vermeidet. Gleichfalls werden Verluste an Adipinsäuredinitril, die durch das Arbeiten in wäßriger Phase entstehen, vermieden.

Als Adsorptionsmittel kann man z. B. Kieselgele oder Aktivkohle verwenden. Vorteilhaft verwendet man als Adsorptionsmittel Tonerde, insbesondere eine Tonerde, die aus Natriumaluminat durch Ausfällen mit Salpetersäure erhalten wurde. Die ausgefällte Tonerde wird zweckmäßig bei etwa 500 bis 600° C gegläht und vor ihrer Verwendung bei etwa 200° C getrocknet.

## Verfahren zur Reinigung von Adipinsäuredinitril

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/Rhein

Dr. Anton Cadus und Dr. Walter Ziese †,  
Ludwigshafen/Rhein,  
sind als Erfinder genannt worden

2

Bei diskontinuierlicher Durchführung des Verfahrens kann man das zu reinigende Adipinsäuredinitril mit dem Adsorptionsmittel in einem Gefäß schütteln oder rühren. Man verwendet zweckmäßig 1 bis 15 Gewichtsprozent des Adsorptionsmittels, bezogen auf Adipinsäuredinitril.

Bei kontinuierlicher Arbeitsweise kann man das Adsorptionsmittel in Rieseltürme füllen, durch die man das Adipinsäuredinitril von oben nach unten hindurchlaufen läßt. Besser jedoch werden die Adsorptionsmittel in Adsorptionstürmen angeordnet, durch die man das Adipinsäuredinitril von unten nach oben hindurchführt.

Sowohl bei der kontinuierlichen als auch bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise geht man vorteilhaft von einem Adipinsäuredinitril aus, das durch Destillation vorgereinigt worden ist, um eine vorzeitige Erschöpfung des Adsorptionsmittels durch Beladung mit Stoffen zu vermeiden, die schon durch Destillation leicht entfernt werden können. Mit einem durch Destillation vorgereinigten Adipinsäuredinitril kann man beispielsweise bei der kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens das Adsorptionsmittel mit der vier- bis dreißigfachen Menge Adipinsäuredinitril belasten, ohne den Reinigungseffekt herabzusetzen.

Das Adsorptionsmittel kann bei Erschöpfung in einfacher Weise regeneriert werden. So kann man beispielsweise bei Normaltemperatur durch Behandlung mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln, z. B. Methanol, adsorbiertes Adipinsäuredinitril und die Verunreinigungen aus dem Adsorptionsmittel, auswaschen. Man kann aber auch die Regenerierung bei erhöhter Temperatur durch Behandlung der Ad-

809 699/550

sorptionsmittel mit Wasserdampf oder mit Dämpfern organischer Lösungsmittel, vorzugsweise mit Methanoldampf, bewirken. Die aus dem Adsorptionsmittel ausgewaschenen, herausgelösten oder ausgedämpften Anteile an Adipinsäuredinitril, die störende Verunreinigungen aus dem zu reinigenden Adipinsäuredinitril enthalten, können je nach der Regenerierungsmethode in einfacher Weise zurückgewonnen werden. Nach ihrer Abtrennung vom Adsorptionsmittel kann man beispielsweise das verwendete organische Lösungsmittel vom Adipinsäuredinitril abdestillieren oder das Adipinsäuredinitril nach Phasentrennung von der Wasserschicht abziehen. Zur Herabsetzung der Löslichkeit des Adipinsäuredinitrils in Wasser gibt man zweckmäßig eine geringe Menge Alkali zu. Das bei der Regenerierung des Adsorptionsmittels abgeschiedene Adipinsäuredinitril kann man zusammen mit den Verunreinigungen zur Vordestillation zurückführen.

Ein nach diesem Verfahren gereinigtes Adipinsäuredinitril ist wasserklar und hat einen Schmelzpunkt von  $+2,42^{\circ}\text{C}$ . Dieses Adipinsäuredinitril ergibt bei der Hydrierung ein Hexamethyldiamin, das den höchsten Reinheitsanforderungen entspricht.

#### Beispiel 1

1000 g durch Destillation vorgereinigtes Adipinsäuredinitril ( $F. = 2,22^{\circ}\text{C}$ ) mit einer Reinheit von 99,1% werden mit 150 g trockenem Aluminiumoxyd (Korngröße 0,5 bis 2 mm) bei Zimmertemperatur 3 Stunden geschüttelt und anschließend durch Filtrieren vom Aluminiumoxyd abgetrennt. Man erhält 898 g eines wasserklaren Adipinsäuredinitrils vom  $F. = 2,42^{\circ}\text{C}$  und einer Reinheit von 99,8%. Das auf diese Weise gereinigte Adipinsäuredinitril kann ohne weitere Destillation hydriert werden und liefert hierbei ein Hexamethyldiamin von bisher unerreichter Reinheit. Das abgesaugte Aluminiumoxyd wird im Wasserdampfstrom von der anhaftenden organischen Flüssigkeit befreit, bei etwa  $200^{\circ}\text{C}$  getrocknet und kann dann zur Reinigung einer neuen Charge Adipinsäuredinitril verwendet werden. Das wäßrige Kondensat wird schwach alkalisch gemacht, die Adipinsäure-

dinitrilschicht (67 g) abgetrennt und zur Rohdestillation gegeben.

#### Beispiel 2

1000 g durch Destillation vorgereinigtes, beim Stehen wieder verfärbtes Adipinsäuredinitril ( $F. = 2,22^{\circ}\text{C}$ ) mit einer Reinheit von 99,1% werden mit 150 g trockenem Kieselgel (Korngröße von 1 bis 2 mm) bei Zimmertemperatur 3 Stunden geschüttelt und anschließend abgesaugt. Das wasserklare Adipinsäuredinitril (907 g) vom  $F. = 2,4^{\circ}\text{C}$  und einer Reinheit von 99,8% kann ohne weitere Destillation zur Herstellung von Hexamethyldiamin verwendet werden. Das abgetrennte Kieselgel wird mit Methanoldampf vom restlichen Adipinsäuredinitril und dessen Verunreinigungen befreit, getrocknet und zur Reinigung der nächsten Charge Adipinsäuredinitril verwendet. Aus der Methanollösung wird das Methanol abdestilliert und der Destillationsrückstand zur Adipinsäuredinitril-Rohdestillation gegeben.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Reinigung von Adipinsäuredinitril, dadurch gekennzeichnet, daß man Adipinsäuredinitril bei einer Temperatur zwischen seinem Erstarrungspunkt und  $50^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei Raumtemperatur, mit einem festen Adsorptionsmittel, das im Adipinsäuredinitril unlöslich ist, behandelt und anschließend vom Adsorptionsmittel mechanisch abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Adsorptionsmittel Tonerde verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein durch Destillation vorgereinigtes Adipinsäuredinitril verwendet, das Adsorptionsmittel in an sich bekannter Weise regeneriert und die aus dem Adsorptionsmittel bei der Regenerierung gewonnenen Anteile an Adipinsäuredinitril zusammen mit den Verunreinigungen dem vorzudestillierenden rohen Adipinsäuredinitril zusetzt.